

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-043582**
(43)Date of publication of application : **16.02.1999**

(21)Application number : **09-213951** (71)Applicant : **TECHNO POLYMER KK**
(22)Date of filing : **25.07.1997** (72)Inventor : **ISHIKAWA TOSHIE
ISHIKAWA HIDEMI
TOYOSHIMA TETSUO**

(54) RESIN MOLDING PRODUCT HAVING GRAIN PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin molding product having a grain pattern.

SOLUTION: This resin molding product having a grain pattern is obtained by molding (III) a resin composition obtained by carrying out a dry blending of 100 pts.wt. composition obtained by melting and mixing (I) 100 pts.wt. resin composition comprising (A) 20-100 wt.% styrenic resin, (B) 0-80 wt.% cellulosic resin and (C) 0-80 wt.% inorganic filler [with the proviso that (A)+(B)+(C)=100 wt.%], with (II) 0.5-100 pts.wt. resin composition comprising 100 pts.wt. composition obtained by melting and mixing (A') 10-100 wt.% styrenic resin of the above component A, (D) 90-0 wt.% thermoplastic resin other than the above component A' [with the proviso that (A')+(D)=100 wt.%] with (E) 0.5-50 pts.wt. dye and/or pigment based on the total 100 pts.wt. of the component A' and D, and 0.5-5 pts.wt. lubricant externally added thereto.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-43582

(43)公開日 平成11年(1999)2月16日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 55/02

51/04

// (C 0 8 L 55/02

1:00)

(C 0 8 L 51/04

識別記号

F I

C 0 8 L 55/02

51/04

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-213951

(22)出願日

平成9年(1997)7月25日

(71)出願人 396021575

テクノポリマー株式会社

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72)発明者 石川 利江

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ

ポリマー株式会社内

(72)発明者 菅川 英海

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ

ポリマー株式会社内

(72)発明者 豊島 哲郎

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ

ポリマー株式会社内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】木目模様を有する樹脂成形品

(57)【要約】

【課題】木目模様を有する樹脂成形品を提供すること。

【解決手段】(A)スチレン系樹脂20~100重量%、(B)セルロース系物質0~80重量%、および(C)無機フィラー0~80重量%〔ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%〕からなる樹脂組成物(I)100重量部に対し、(A)'上記(A)スチレン系樹脂10~100重量%、(D)上記(A)'成分以外の他の熱可塑性樹脂90~0重量%、〔ただし、(A)'+(D)=100重量%〕、ならびに(E)染料および/または顔料を上記(A)'+(D)成分の合計量100重量部に対して0.5~50重量部を溶融混合して得られる組成物100重量部に対して、(F)滑剤0.1~5重量部を外部添着してなる樹脂組成物(I)0.5~100重量部、をドライブレンドして得られる樹脂組成物(III)を成形してなる木目模様を有する樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム質重合体(a)の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物および必要に応じて芳香族ビニル化合物と共に重合可能な他のビニル系单量体からなる单量体成分(b)を(共)重合して得られるスチレン系樹脂20~100重量%、
 (B) セルロース系物質0~80重量%、および
 (C) 無機フィラー0~80重量%
 [(ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%)を主成分とする樹脂組成物(I)100重量部に対し、
 (A)' 上記(A)スチレン系樹脂10~100重量%、
 (D) 上記(A)'成分以外の他の熱可塑性樹脂90~0重量%
 [(ただし、(A)'+(D)=100重量%)、ならびに
 (E) 染料および/または顔料を上記(A)'+(D)成分の合計量100重量部に対して0.5~50重量部を溶融混合して得られる組成物100重量部に対して、
 (F) 滑剤0.1~5重量部を外部添着してなる樹脂組成物(II)0.5~100重量部、をドライブレンドして得られる樹脂組成物(III)を成形してなる木目模様を有する樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、木目模様を有する樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、スチレン系樹脂は、その着色性の良好なことから、OA・家電分野、車両分野などに幅広く用いられている。しかしながら、用いられる分野によっては、木目模様を施す必要があり、一般に成形後、木目模様を施したシートを貼るなどの方法が行われている。しかしながら、このような方法では、木目模様のシートの値段が高いという問題や、シートを接着するための工程が必要であり、コストアップになるという問題、さらには木目模様が単調であるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、木目模様を有する樹脂成形品を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)ゴム質重合体(a)の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物および必要に応じて芳香族ビニル化合物と共に重合可能な他のビニル系单量体からなる单量体成分(b)を(共)重合して得られるスチレン系樹脂20~100重量%、(B)セルロース系物質0~80重量%、および(C)無機フィラー0~80重量%[(ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%)を主成分とする樹脂組成物(I)100重量部に対し、(A)'上記(A)スチレン系樹脂10~100重量%、(D)上記(A)'成分以外の他の熱可塑性樹脂90~0重量%[(ただし、(A)'+(D)=100重量%)、ならびに(E)染料および/または顔料を上記(A)'+(D)成分の合計量100重量部に対して0.5~50重量部を溶融混合して得られる組成物100重量部に対して、(F)滑剤0.1~5重量部を外部添着してなる樹脂組成物(II)0.5~100重量部、をドライブレンドして得られる樹脂組成物(III)を成形してなる木目模様を有する樹脂成形品を提供するものである。

成物(I)100重量部に対し、(A)'上記(A)スチレン系樹脂10~100重量%、(D)上記(A)'成分以外の他の熱可塑性樹脂90~0重量%[(ただし、(A)'+(D)=100重量%)、ならびに(E)染料および/または顔料を上記(A)'+(D)成分の合計量100重量部に対して0.5~50重量部を溶融混合して得られる組成物100重量部に対して、(F)滑剤0.1~5重量部を外部添着してなる樹脂組成物(II)0.5~100重量部、をドライブレンドして得られる樹脂組成物(III)を成形してなる木目模様を有する樹脂成形品を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

樹脂組成物(I)

本発明に用いられる樹脂組成物(I)は、本発明の樹脂成形品の基材樹脂となるものである。ここで、樹脂組成物(I)に用いられる(A)スチレン系樹脂は、ゴム質重合体(a)の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物および必要に応じて芳香族ビニル化合物と共に重合可能な他のビニル系单量体からなる单量体成分(b)を(共)重合して得られる。この(A)スチレン系樹脂としては、例えば

①ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物および芳香族ビニル化合物と共に重合可能な他のビニル系单量体からなる单量体成分(b)を(共)重合して得られるゴム強化スチレン系重合体、

②芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物および芳香族ビニル化合物と共に重合可能な他のビニル系单量体からなる单量体成分(b)を(共)重合して得られるスチレン系重合体、あるいは

③上記①ゴム強化スチレン系重合体と②スチレン系重合体との混合物、などが挙げられ、これらは他の熱可塑性樹脂と併用することもできる。

【0006】ここで使用されるゴム質重合体(a)としては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含有量5~60重量%が好ましい)、スチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン- α -オレフィン系共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、シリコーンゴム、アクリルゴム、ブタジエン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエンプロック共重合体、スチレン-イソブレンプロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンプロック共重合体、水素化ブタジエン系重合体、エチレン系アイオノマーなどが挙げられる。

【0007】なお、スチレン-ブタジエンプロック共重合体、スチレン-イソブレンプロック共重合体には、ABA型、ABA型、テーパー型、ラジアルテレプロック型の構造を有するものなどが含まれる。また、水素化ブタ

ジエン系重合体には、上記ブロック共重合体の水素化物のほかに、スチレンブロックとスチレン-ブタジエンランダム共重合体のブロック体の水素化物、ポリブタジエン中の1, 2-ビニル結合含量が20重量%以下のブロックと1, 2-ビニル結合含量が20重量%を超えるポリブタジエンブロックからなる重合体の水素化物などが挙げられる。

【0008】また、エチレン- α -オレフィン系共重合体におけるエチレンと α -オレフィンの重量比は、9.5/5~5/9.5、好ましくは9.5/5~20/8.0、さらに好ましくは9.2/8~6.0/4.0である。エチレン- α -オレフィン系共重合体のムーニー粘度(M_{L₁₊₄}, 100°C)は、耐衝撃性の面から5~20.0、好ましくは5~10.0、さらに好ましくは5~5.0である。ここで使用される α -オレフィンは、炭素数3~20個を有する不飽和炭化水素化合物であり、具体的には、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などが挙げられる。

【0009】さらに、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体中の不飽和基は、ヨウ素価に換算して4~4.0の範囲が好ましい。用いられるジエンの種類は、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類などであり、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロベントジエンなどが挙げられる。以上のゴム質重合体(a)は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0010】なお、(A)スチレン系樹脂としては、耐衝撃性の面から、上記ゴム質重合体の存在下に得られるゴム強化スチレン系重合体、またはゴム質重合体の存在下に得られるゴム強化スチレン系重合体とゴム質重合体の非存在下に芳香族ビニル化合物(および共重合可能な他のビニル系单量体)を(共)重合して得られるスチレン系重合体との混合物を使用することが好ましい。

【0011】ここで、(A)スチレン系樹脂中のゴム質重合体(a)の割合は、ゴム質重合体(a)および单量体成分(b)の合計量に対し、好ましくは3~8.0重量%、さらに好ましくは5~6.0重量%であり、3重量%未満では、衝撃強度が低下し好ましくなく、一方8.0重量%を超えると、成形加工性、弾性率、熱変形温度が低下し好ましくない。また、本発明の樹脂組成物(I)中のゴム質重合体(a)の含有量は、好ましくは1~20重量%、さらに好ましくは3~15重量%である。

【0012】なお、本発明の上記(A)スチレン系樹脂は、ゴム強化スチレン系重合体の場合、上記ゴム質重合体(a)のラテックス中で单量体成分(b)を乳化重合することによって製造することが好ましい。この場合、ゴム質重合体(a)のラテックスは、ゴム粒子の平均粒子径が好ましくは0.05~3.0μm、さらに好ましくは0.1~1.0μmの範囲のものが用いられる。この範

囲の平均粒子径を有するラテックスを使用した場合、高い物性バランスを実現することが可能となる。

【0013】一方、(A)スチレン系樹脂に用いられる单量体成分(b)を構成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 t -ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルビリジン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。芳香族ビニル化合物の使用量は、单量体成分中に、好ましくは20~100重量%、さらに好ましくは30~90重量%、特に好ましくは40~80重量%である。20重量%未満では、充分な成形加工性が得られない。

【0014】また、他のビニル系单量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミノアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミノメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不饱和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物；グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不饱和化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不饱和カルボン酸アミド；アクリルアミン、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエーテル、メタクリル酸アミノブロピル、アミノスチレンなどのアミノ基含有不饱和化合物；3-ヒドロキシ-1-ブテン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキ

シ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロベン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシスチレンなどの水酸基含有不飽和化合物；ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物などが挙げられる。

【0015】上記他のビニル系单量体のなかで、特に好ましくは、シアノ化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、不飽和酸無水物、不飽和酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化物、エポキシ基含有不飽和化合物、および水酸基含有不飽和化合物の群から選ばれた少なくとも1種のビニル系单量体である。好ましい他のビニル系单量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリル酸、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどである。

【0016】(A)スチレン系樹脂を構成する单量体成分(b)の好ましい組み合わせは、次の①～⑩である。

①スチレン/アクリロニトリル

②スチレン/メチルメタクリレート

③スチレン/N-フェニルマレイミド

④スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸

⑤スチレン/アクリロニトリル/水酸基含有不飽和化合物

⑥スチレン/アクリロニトリル/不飽和酸

⑦スチレン/アクリロニトリル/エポキシ基含有不飽和化合物

⑧スチレン/アクリロニトリル/オキサゾリン基含有不飽和化合物

【0017】なお、上記 α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物において、上記芳香族ビニル化合物と上記不飽和酸無水物との共重合体を、後イミド化(完全または部分)したものも、本発明の(A)成分を構成する单量体成分に含まれる。また、上記他のビニル系单量体の量は、单量体成分中に、60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下である。以上の他のビニル系单量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0018】本発明の(A)スチレン系樹脂は、ゴム質重合体の存在下または非存在下に、上記单量体成分を、通常の乳化重合、溶液重合、バルク重合、あるいは懸濁重合などにより製造することができる。好ましくは、乳化重合である。ここで、乳化重合には、常法に従い、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水などが用いられる。なお、以上の单量体成分は、反応系に一括または連続的に添加することができる。なお、

(A)スチレン系樹脂は、(ゴム質重合体)および单量体成分100重量部に対し、重合水80～150重量部、好ましくは80～130重量部を用い、重合温度10～120℃、好ましくは30～110℃の条件下で乳

化重合することが望ましい。

【0019】(A)スチレン系樹脂は、ゴム質重合体(a)の存在下で单量体成分(b)を(共)重合して得られる場合、そのグラフト率は、好ましくは5～300重量%、さらに好ましくは10～200重量%である。グラフト率が5重量%未満では、ゴム成分の添加効果が充分発揮されず、充分な衝撃強さが得られない。一方、300重量%を超えると、成形加工性が低下する。ここで、グラフト率(重量%)は、スチレン系樹脂1g中のゴム成分重量をx、メチルエチルケトン不溶分重量をyとすると、次式により求められた値である。

$$\text{グラフト率(重量\%)} = [(y - x) / x] \times 100$$

【0020】また、(A)スチレン系樹脂の極限粘度[η](メチルエチルケトン可溶分、メチルエチルケトンを溶媒とし、30℃で測定)は、好ましくは0.2～0.8dL/g、さらに好ましくは0.3～0.7dL/gである。この極限粘度[η]が0.2dL/g未満であると、剛性と耐衝撃性との高い物性のバランスが得られず、一方0.8dL/gを超えると、成形加工性が低下する。

【0021】本発明の樹脂組成物(I)中の(A)スチレン系樹脂の使用量は、(A)～(C)成分中に、20～100重量%、好ましくは40～100重量%、さらに好ましくは50～100重量%である。10重量%未満では、成形品の材料強度が劣る。なお、本発明の(A)スチレン系樹脂には、上記したように、他の熱可塑性樹脂、例えば後記(D)成分と同様の樹脂を、(A)成分の好ましくは80重量%以下、さらに好ましくは70重量%以下、特に好ましくは50重量%以下の割合で配合したものも、本発明の(A)成分に含まれる。

【0022】次に、上記樹脂組成物(I)には、(B)セルロース系物質を配合することができる。(B)セルロース系物質としては、木粉、紙、パルプ、モミガラ、バガスなどの植物性物質、またはこれらの粉碎品が挙げられる。(B)セルロース系物質の形状としては、粉末や繊維状など、すべての形状が含まれる。このうち、木粉としては、種々の種類が限定せずに使用でき、例えばエゾマツ、トドマツ、カラマツなどのマツ類、ツガ、サクラ、スギ、ナラ、ヒノキ、シナノキ、ブナ、ラワン、モミなどが挙げられる。これらの原木を裁断し、製材する際に発生するノコくずやオガクズおよび木材の細片などを破碎したものが使用される。また、例えば竹草などの粉碎物、粉末および紙、パルプ、モミガラなどのバガス、セルロース繊維も含まれる。さらに、これらセルロース系物質の脱リグニン品も使用することができる。

(B)セルロース系物質は、粉碎品で使用することが好ましく、より好ましくは100メッシュバス以下の粉末にしたものである。これらの(B)セルロース系物質は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。本発明の樹脂組成物(I)

中の(B)セルロース系物質の使用量は、(A)～(C)成分中に、0～80重量%、好ましくは0～60重量%、さらに好ましくは0～40重量%である。その使用量が80重量%を超えると、材料強度が劣り好ましくない。

【0023】次に、本発明の樹脂組成物(I)には、(C)無機フィラーを配合することができる。(C)無機フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスピーブ、ワラストナイト、ガラスのミルドファイバー、ロックフィラー、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モルブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウイスカー、チタン酸カリウムウイスカー、ガラスパルーン、セラミックパルーンなどが挙げられ、好ましくは炭酸カルシウム、タルク、カオリン、チタン酸カリウムウイスカーである。これらの無機フィラーのうち、ガラス繊維、炭素繊維の形状としては、6～60μmの繊維径と30μm以上の繊維長を有するものが好ましい。これらの(C)無機フィラーは、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。本発明の樹脂組成物(I)中の(C)無機フィラーの使用量は、(A)～(C)成分中に、0～80重量%、好ましくは0～60重量%、さらに好ましくは0～40重量%である。80重量%を超えると、成形品の材料強度が劣る。

【0024】樹脂組成物(II)

樹脂組成物(II)は、(A)'上記(A)スチレン系樹脂、(D)上記(A)'成分以外の熱可塑性樹脂、ならびに(E)染料および/または顔料を溶融混合して得られる組成物に、(F)滑剤を外部添着した組成物である。このうち、樹脂組成物(II)を構成する(A)'スチレン系樹脂は、樹脂組成物(I)に用いられる上記(A)スチレン系樹脂と同様である。樹脂組成物(II)を構成する(A)'スチレン系樹脂の使用量は、(A)'および(D)成分中に、10～100重量%、好ましくは20～90重量%、さらに好ましくは30～80重量%である。その使用量が10重量%未満では、基材樹脂である上記樹脂組成物(I)との相溶性が不足し剥離を生じる。

【0025】次に、樹脂組成物(II)には、(D)上記(A)'スチレン系樹脂以外の他の熱可塑性樹脂を配合することができる。(D)他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などのポリオレフィン系樹脂、ナイロン6、6、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4、6などのポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、全芳香族ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリオキシメチレンなどのポリエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドエラストマーなどが挙げられ、これらは、1種単独で、あるいは2種以上を併用することがで

きる。特に好ましい樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂である。樹脂組成物(I)を構成する(D)他の熱可塑性樹脂の使用量は、(A)'および(D)成分中に、0～90重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。90重量%を超えると、基材樹脂である樹脂組成物(I)との相溶性が不足し、剥離を生じる。

【0026】次に、樹脂組成物(II)には、(E)染料および/または顔料が配合される。(E)染料および/または顔料としては、樹脂の着色に用いられる公知の染料、有機顔料、無機顔料が挙げられ、これらは、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。このうち、染料としては、複素環系、アンスラキノン系、アゾ系、ペリノン系、ローダミンレーキなどの塩素性染料系レーキなどが挙げられる。有機顔料としては、ペリノン系、蛍光増白剤、フタロシアニン系、キナクリドン系、バーマントレッド、レーキレッド、ファーストイエローなどのアゾ系、ニトロソ系、ニトロ系などが挙げられる。これらの中では、アゾ系やフタロシアニン系などが好ましく使用できる。無機顔料としては、亜鉛華、チタンイエローなどの酸化亜鉛、チタン白などの酸化チタン系、焼成系、群青系、コバルトブルー系、ベンガラなどの酸化鉄系、カーボンブラック系、硫化鉄、硫化カドミウムなどの硫化物系、クロム酸鉛、クロム酸亜鉛などのクロム酸塩系、炭酸塩系、金属粉系などが挙げられる。これらの中では、酸化鉄系、カーボンブラック系、群青系などが好ましく使用できる。樹脂組成物(II)における(E)成分の使用量は、上記(A)'+(D)成分の合計量100重量部に対して0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部、さらに好ましくは3～20重量部である。(E)成分の使用量が、本発明の範囲外では、鮮明な木目模様が得られない。

【0027】次に、本発明の樹脂組成物(II)には、(F)滑剤が配合される。樹脂組成物(II)を構成する(F)滑剤は、上記(A)'、(D)および(E)成分を溶融混合して得られる組成物に外部添着することにより、樹脂組成物(III)を用いて得られる本発明の樹脂成形品に、鮮明な木目模様を付与することができる。上記(F)滑剤としては、公知の滑剤を使用することができる。具体的には、長鎖のアルキル基と官能基とを有する化合物、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン(共)重合体、ジメチルポリシリコンなどのシリコン含有重合体、 α -オレフィンと官能基含有不飽和化合物との共重合体、エチレン系共重合体、プロピレン系共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、シリコン含有重合体などの重合体に官能基含有不飽和化合物を付加した重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などを酸化し、カルボキシル基などを付加する方法によって得られる重合体などが挙げられる。

【0028】ここで、上記官能基としては、カルボキシル基またはその金属塩、水酸基、オキサゾリン基、酸無水物基、エステル基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、イソシアネート基、ウレタン基、ユリア基などが挙げられる。好ましい官能基としては、カルボキシル基またはその2価の金属塩、エステル基、アミド基である。カルボキシル基の塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、バリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、鉛、スズなどの金属塩が挙げられる。上記官能基含有不飽和化合物としては、上記したものがすべて使用される。

【0029】本発明の(F)滑剤を、上記(A)'スチレン系樹脂、(D)他の熱可塑性樹脂、ならびに(E)染料および/または顔料を溶融混練りして得られる組成物に外部添着することで、鮮明な木目模様を得ることができる。外部添着の方法としては、ペレットにブレンドする方法、(F)滑剤を溶融し、ペレットに添着させる方法などが挙げられる。樹脂組成物(II)における(F)滑剤の使用量は、上記(A)'+(D)+(E)の合計量100重量部に対し、0.1~5重量部、好ましくは0.1~3重量部、さらに好ましくは0.2~1.5重量部である。0.1重量部未満では、鮮明な木目模様が得られず、一方、5重量部を超えると、成形時にサーミングを生じる。なお、樹脂組成物(II)は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。2種以上を併用することにより、複雑な木目模様が得られる。

【0030】本発明では、上記(A)~(C)成分を主成分とする樹脂組成物(I)と、上記(A)'、(D)、(E)および(F)成分を主成分とする樹脂組成物(II)とを、ドライブレンドして得られる樹脂組成物(III)を成形することにより、鮮明な木目模様を有する成形品を得ることができる。樹脂組成物(III)における樹脂組成物(I)と樹脂組成物(II)の配合割合は、樹脂組成物(I)100重量部に対し、樹脂組成物(II)が0.5~100重量部、好ましくは1~50重量部、さらに好ましくは2~20重量部である。この範囲外では、鮮明な木目模様が得られない。

【0031】なお、上記樹脂組成物(I)【(A)~(C)成分】には、公知のカップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、耐候(耐光)剤、可塑剤、シリコーンオイル、ミネラルオイル、および他の各種伸展油、界面活性剤、着色剤(顔料、染料)、滑剤、金属粉、帶電防止剤、加工助剤などの添加剤を配合することができる。これら添加剤は、上記樹脂組成物(I)の混練り時に配合してもよく、また外部添加することもできる。また、これらの各種添加剤を高濃度に配合したマスターバッチを添加することもできる。また、樹脂組成物(II)【(A)'、(D)、

(E)成分】には、公知の滑剤、カップリング剤、界面活性剤や、上記のタルク、ガラス繊維などの無機フィラー、帶電防止剤などの添加剤を配合することができる。

【0032】さらに、本発明の樹脂組成物(III)は、発泡成形にも優れる。ここで、使用される発泡剤および発泡方法については、公知の方法で行うことができる。発泡剤としては、物理発泡剤または化学発泡剤が使用できる。物理発泡剤としては、空気、炭酸ガス、窒素ガスなどの無機系、ブタン、ペンタン、ヘキサン、フロンなどの有機系が使用できる。また、化学発泡剤としては、重炭酸ナトリウム+酸、重炭酸塩、炭酸塩などの無機系があり、有機系としては、イソシアネート化合物、アゾ化合物、ヒドラジン誘導体、セミカルバジド化合物、アジド化合物、ニトロソ化合物、トリアゾール化合物などがある。これらの発泡剤は、樹脂組成物(I)、(II)および/または(III)に添加することができる。また、ドライブレンドにより、添加することもできる。

【0033】本発明における樹脂組成物(I)【(A)+(B)+(C)】や、樹脂組成物(II)のうちの成分【(A)'+(D)+(E)】は、各種押し出し機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどを用い、各成分を混練りすることによって得られる。好ましい製造方法は、押し出し機を用いる方法である。また、各成分を混練りするに際しては、各成分を一括混練りしてもよく、多段階添加方式で混練りしてもよい。また、本発明の樹脂組成物(III)は、上記樹脂組成物(II)と(III)とをドライブレンドすることにより得られる。ドライブレンドすることにより、樹脂組成物(III)を成形したときに、鮮明な木目模様が得られる。本発明の樹脂成形品は、樹脂組成物(III)を、射出成形、シート押し出し成形、真空成形、異形押し出し成形、発泡成形、インジェクションプレス、ガスアシスト成形、プレス成形、プロー成形などの成形法によって成形される。なお、色相の組み合わせによっては、木目模様のみならず、大理石模様などの成形品を得ることできる。上記成形法によって得られる本発明の樹脂成形品は、その優れた性質を利用して、OA・家電分野、車両・船舶分野、家具・建材分野などの住宅関連分野、サニタリー分野、玩具・スポーツ用品分野、そのほか雑貨などの幅広い分野に使用することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

【0035】成形品表面外観

射出成形で平板を成形し、試験片とした。

得られた試験片の表面外観を目視判定した。

○；鮮やかな木目模様

×；不良

材料強度

押し出し成形により、 $2 \times 0.5 \times 10$ cmの平板を成形し、試験片として、曲げ試験を行い、破断までの破壊エネルギーを測定した。

試験速度；15 mm/min

【0036】実施例および比較例に用いた各成分は、下*

*記のとおりである。

(A) [(A)'] スチレン系樹脂の調製

ゴム質重合体(a)-1～(a)-4；本発明の(A)スチレン系樹脂に用いられるゴム質重合体(a)として、表1のものを用いた。

【0037】

【表1】

ゴム質重合体	内容	備考
(a)-1	ポリブタジエン	ラテックス、平均粒径=3,500 オングストローム
(a)-2	ポリオルガノシロキサン	ラテックス、平均粒径=2,000 オングストローム
(a)-3	エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム	-
(a)-4	水素化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム	-

【0038】スチレン系樹脂A-1～4、(b)-1～20※A-1は乳化重合で、A-2～4、(b)-1、(b)

4；上記ゴム質重合体(a)-1～(a)-4の存在

-3～4は溶液重合で、(b)-2は懸濁重合で得た。

下、または非存在下に、単量体成分を重合し、スチレン

【0039】

系樹脂をそれぞれ得た。これらの樹脂の構成を表2に示

【表2】

す。なお、表2中、*印は、固形分換算である。また、※

スチレン系樹脂	ゴム質重合体		単量体成分(部)			
	種類	部	スチレン	α -メチルスチレン	アクリロニトリル	ヒドロキシエチルメタクリレート
A-1	(a)-1	40*	45	-	15	-
A-2	(a)-2	30*	53	-	17	-
A-3	(a)-3	30	53	-	17	-
A-4	(a)-4	30	53	-	17	-
(b)-1	-	-	73	-	27	-
(b)-2	-	-	62	-	38	-
(b)-3	-	-	-	75	25	-
(b)-4	-	-	68	-	22	10

(B) セルロース系物質の調製

B-1(木粉)；マツ/ツガ=50/50(重量比)の割合で混合した粉碎品で、100メッシュバスしたもの用いた。

B-2(セルロースファイバー)；PPC用紙を粉碎し、繊維状にしたものを使用した。

(C) 無機フィラーの調製

C-1；タルク〔日本タルク(株)製、ミクロエースK1〕を用いた。

C-2；軽質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム(株)

製〕を用いた。

(D) 他の熱可塑性樹脂の調製

D-1；ポリカーボネート樹脂〔帝人化成(株)製、パンライトL-1225〕を用いた。

D-2；ポリアミック6〔鐘紡(株)製、カネボウナイロンMC-120〕を用いた。

(E) 染・顔料の調製

50 E-1；カーボンブラックを用いた。

E-2；ベンガラを用いた。

E-3；チタンイエローを用いた。

【0042】(F)滑剤の調製

F-1；ステアリン酸マグネシウム〔堺(株)製、SM #1000〕を用いた。

F-2；エチレンビスステアリルアマイド〔花王(株)製、カオーワックスEB-F〕を用いた。

F-3；シリコーンオイル〔東レダウコーニングシリコン(株)製、SH200-1000〕を用いた。

F-4；多価アルコール脂肪酸エステル〔理研ビタミン10(株)製、リケスターSL-02〕を用いた。 * 【表3】

* 【0043】実施例1～34、比較例1～9

上記各成分を、水分率0.1%以下までそれぞれ乾燥し、(F)成分の滑剤以外の成分を、表3～7の配合処方で混合し、押し出し機を使用して180～200°Cで溶融練りしペレット化し、樹脂組成物(I)については、(F)成分の滑剤を外潤しペレットを得た。得られたペレットを、表8～10の比率で混合し、押し出し成形により平板を成形し、材料強度の測定および表面の木目模様を目視で判定した。結果を表8～10に示す。

【0044】

	樹脂組成物(I)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>配合処方(部)</u>									
A-1	25	-	-	-	25	25	5	25	25
A-2	-	25	-	-	-	-	-	-	-
A-3	-	-	25	-	-	-	-	-	-
A-4	-	-	-	25	-	-	-	-	-
(b)-1	75	75	75	75	70	20	-	35	35
(b)-4	-	-	-	-	-	-	20	20	20
B-1	-	-	-	-	5	55	75	15	15
B-2	-	-	-	-	-	-	-	5	-
C-1	-	-	-	-	-	-	-	-	5
C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0045】

30 【表5】

【表4】

	組成物(I)			
	10	11	12	13
<u>配合処方(部)</u>				
A-1	25	15	15	15
A-2	-	-	-	-
A-3	-	-	-	-
A-4	-	-	-	-
(b)-1	55	10	-	-
(b)-4	-	-	-	-
B-1	-	-	85	-
B-2	-	-	-	-
C-1	-	75	-	85
C-2	20	-	-	-

【0046】

	樹脂組成物 (II)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合処方 (部)									
A-1	25	-	-	15	-	15	-	-	-
(b)-1	-	-	-	20	50	20	15	-	-
(b)-2	75	100	-	-	-	-	-	-	-
(b)-3	-	-	100	-	-	-	-	100	100
D-1	-	-	-	65	50	-	85	-	-
D-2	-	-	-	-	-	65	-	-	-
E-1	1	1	1	1	1	1	1	0.1	5
E-2	10	10	10	10	10	10	10	0.5	30
E-3	2	2	2	2	2	2	2	0.1	10
F-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
F-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0047】

* * 【表6】

	樹脂組成物 (II)								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
配合処方 (部)									
A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	5
(b)-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(b)-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(b)-3	100	100	100	100	100	100	100	100	-
D-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-2	-	-	-	-	-	-	-	-	95
E-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E-2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
E-3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
F-1	1	-	-	1.2	-	-	-	-	-
F-2	-	-	-	-	1.2	-	-	4.5	1
F-3	0.2	0.2	0.8	-	-	-	0.15	0.2	0.2
F-4	-	1	-	-	-	1.2	-	-	-

【0048】

【表7】

* [表8]

	樹脂組成物 (II)			
	19	20	21	22
<u>配合处方 (部)</u>				
A-1	-	-	-	-
(b)-1	-	-	-	-
(b)-2	-	-	-	-
(b)-3	100	100	100	100
D-1	-	-	-	-
D-2	-	-	-	-
E-1	0.1	5	1	1
E-2	0.1	40	10	10
E-3	0.1	10	2	2
F-1	-	-	-	-
F-2	1	1	-	-
F-3	0.2	0.2	0.05	7
F-4	-	-	-	-

10

20

*

[0049]

	樹脂組成物 (III) 配合处方				評価結果	
	樹脂組成物 (I)		樹脂組成物 (II)		材料強度 (kg · mm /mm ²)	木目模様
	種類	部	種類	部		
実施例1	9	100	1	6	1.1	○
実施例2	9	100	2	6	1.0	○
実施例3	9	100	3	6	1.0	○
実施例4	9	100	4	6	0.9	○
実施例5	9	100	5	6	0.9	○
実施例6	9	100	6	6	0.9	○
実施例7	9	100	7	6	1.0	○
実施例8	9	100	8	6	1.0	○
実施例9	9	100	9	6	1.0	○
実施例10	9	100	10	6	1.0	○
実施例11	9	100	11	6	1.0	○
実施例12	9	100	12	6	1.0	○
実施例13	9	100	13	6	1.0	○
実施例14	9	100	14	6	1.0	○
実施例15	9	100	15	6	1.0	○
実施例16	9	100	16	6	1.0	○
実施例17	9	100	17	6	1.0	○
実施例18	9	100	3/4	3/3	1.0	○
実施例19	1	100	3	6	破断せず*	○

[0050]

【表9】

	樹脂組成物(III)配合処方				評価結果	
	樹脂組成物(I)		樹脂組成物(II)		材料強度 (kg·mm/ mm^2)	木目模様
	種類	部	種類	部		
実施例20	2	100	3	6	破断せず	○
実施例21	3	100	3	6	破断せず	○
実施例22	4	100	3	6	破断せず	○
実施例23	5	100	3	6	2.3	○
実施例24	6	100	3	6	0.7	○
実施例25	7	100	3	6	0.5	○
実施例26	8	100	3	6	1.4	○
実施例27	10	100	3	6	破断せず	○
実施例28	11	100	3	6	0.7	○
実施例29	9	100	3	0.6	1.1	○
実施例30	9	100	16	0.6	1.1	○
実施例31	9	100	3	45	0.8	○
実施例32	9	100	17	45	0.8	○
実施例33	9	100	3	95	0.7	○
実施例34	9	100	17	95	0.7	○

【0051】

* * 【表10】

	樹脂組成物(III)配合処方				評価結果	
	樹脂組成物(I)		樹脂組成物(II)		材料強度 (kg·mm/ mm^2)	木目模様
	種類	部	種類	部		
比較例1	9	100	18	6	0.7	剥離
比較例2	9	100	19	6	1.0	×
比較例3	9	100	20	6	1.0	×
比較例4	9	100	21	6	1.0	×
比較例5	9	100	22	6	成形不可	成形不可
比較例6	12	100	3	6	0.2	○
比較例7	13	100	3	6	0.3	○
比較例8	9	100	3	0.1	1.0	×
比較例9	9	100	3	110	0.6	×

【0052】表8～9から明らかなように、本発明の樹脂成形品である実施例1～34は、すべて鮮明な木目模様が得られ、材料強度も優れている。これに対し、表10から明らかなように、比較例1は、本発明の樹脂組成物(II)の(A)成分の使用量が本発明の範囲外で少なく、(D)成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、剥離が生じた。比較例2は、本発明の樹脂組成物(II)の(E)成分の使用量が本発明の範囲外で少ない例であり、鮮明な木目模様が得られない。比較例3は、

本発明の樹脂組成物(II)の(E)成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、鮮明な木目模様が得られない。比較例4は、本発明の樹脂組成物(II)の(F)成分の使用量が本発明の範囲外で少い例であり、鮮明な木目模様が得られない。比較例5は、本発明の樹脂組成物(II)の(E)成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、サーリングが生じ、成形品が得られなかつた。比較例6は、本発明の樹脂組成物(I)の(A)成分の使用量が本発明の範囲外で少なく、(B)成分の使

用量が本発明の範囲外で多い例であり、材料強度に劣る。比較例7は、本発明の樹脂組成物(I)の(A)成分の使用量が本発明の範囲外で少なく、(C)成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、材料強度に劣る。比較例8は、本発明の樹脂組成物(II)の使用量が本発明の範囲外で少ない例であり、鮮明な木目模様が得られない。比較例9は、本発明の樹脂組成物(II)の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、鮮明な木目模様*

*が得られない。

【0053】

【発明の効果】本発明の木目模様を有する樹脂成形品は、鮮やかな木目模様を有するため、広範囲の用途、例えばOA・家電分野、車両・船舶分野、家具・建材分野などの住宅関連分野、サニタリーフィルム、玩具・スポーツ用品分野、そのほか雑貨などの幅広い分野に使用することができます。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

C08L 1:00)

識別記号

F I